

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 March 2001 (27.03.01)	
International application No. PCT/EP00/06092	Applicant's or agent's file reference Co 9902
International filing date (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00)	Priority date (day/month/year) 22 July 1999 (22.07.99)
Applicant RÜDINGER, Christoph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
14 December 2000 (14.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation
10/009507

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference Co 9902	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06092	International filing date (day/month/year) 29 June 2000 (29.06.00)	Priority date (day/month/year) 22 July 1999 (22.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 51/46,		
Applicant CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 December 2000 (14.12.00)	Date of completion of this report 09 July 2001 (09.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RECEIVED
14 FEB 2002
Legal Staff
International Division

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/EP00/06092

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-14, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-17, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/3 - 3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present invention concerns another method for separating and purifying mixtures such as those produced during acetic acid preparation and comprising as main constitutive elements acetic acid, formic acid, water and high-boiling substances. The advantages of the method are stated to be an easier separating process, that is less strict requirements on the separating accuracy of the distillation columns involved, and a distinctly reduced energy consumption in relation to comparable methods (see the description, page 7, paragraph 1; page 8, paragraph 2; and the examples).

The technical configuration of the claimed method defined in Claim 1 is not described in this fashion in any of the documents cited in the search report (which belong all to the A category) and is therefore novel (PCT Article 33(2)). Nor can it be recognised how the technical teachings of the cited A documents, either alone or in combination, could have prompted a person skilled in the art to design the purification method having the special combination of features described in Claim 1. The claimed method can therefore also be considered inventive (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims: For ease of understanding, reference signs that are still missing should be introduced, such as reference signs for the "acetic acid distillation column" and the "phase separator".

In Claim 17, it is unclear what is meant by "reaction heat of the upstream reaction" (which?).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 11 JUL 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Co 9902	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06092	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/46		
Anmelder CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUST.GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Heibl, C Tel. Nr. +49 89 2399 8331 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-17 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06092

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V-----

Die vorliegende Erfindung betrifft ein weiteres Verfahren zur Trennung und Reinigung von zum Beispiel bei der Essigsäureherstellung anfallenden Gemischen bestehend aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Hochsiedern, wobei als Verfahrensvorteile eine erleichterte Trennaufgabe, d.h. geringere Anforderungen an die Trennschärfe der betreffenden Destillationskolonnen sowie ein gegenüber vergleichbaren Verfahren deutlich reduzierter Energieeinsatz geltend gemacht wird (vgl. die Beschreibung, Seite 7, 1.Absatz, Seite 8, 2.Absatz sowie die Beispiele).

Die im Anspruch 1 angegebene technische Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist so in keinem der im Recherchenbericht genannten Dokumente (alle der Kategorie A zugehörig) beschrieben und somit neu (Art. 33(2) PCT). Es ist auch nicht erkennbar, daß die technischen Lehren der zitierten A-Dokumente, jeweils einzeln oder in Kombination betrachtet, den Fachmann zur Konzipierung des Reinigungsverfahren mit der im Anspruch 1 wiedergegebenen speziellen Merkmalskombination angeregt haben könnten. Das beanspruchte Verfahren kann somit auch als erfinderisch abgesehen werden (Art. 33(3) PCT).

Zu Punkt VIII-----

Anspruch : Zur besseren Verständlichkeit sollten noch fehlenden Bezugszeichen eingeführt werden, z.B. für die "Essigsäuredestillationskolonne" sowie den "Phasentrenner".

Im Anspruch 17 ist unklar, was mit "Reaktionswärme der vorgeschalteten Reaktion" (welche?) gemeint ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Co 9902	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06092	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 22/07/1999
Anmelder CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1



wie vom Anmelder vorgeschlagen



keine der Abb.



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/46 C07C51/44 C07C51/48 C07C53/02 C07C53/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 788 931 A (RHONE-POULENC) 8. Januar 1958 (1958-01-08) Seite 1, Zeile 49-77 Beispiele 1,2	1
A	EP 0 732 320 A (GLITSCH) 18. September 1996 (1996-09-18) Seite 3, Zeile 3-46 Seite 4, Spalte 47-52 Abbildung 1	1
A	GB 735 867 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 31. August 1955 (1955-08-31) Seite 1, Zeile 20-35, 59-84 Beispiel 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>· GB 771 992 A (THE DISTILLERS COMPANY) · 10. April 1957 (1957-04-10) Seite 1, Zeile 58-81 Beispiele 2,3 Abbildung 1</p> <p>-----</p>	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 788931	A	NONE	
EP 0732320	A	18-09-1996	NONE
GB 735867	A	NONE	
GB 771992	A	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Reaktionsgemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Herstellung von Essigsäure durch katalytische
10 Oxidationsreaktionen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise der Gasphasenoxidation von C₄-Kohlenwasserstoffen, fallen Produktströme an, die als Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten.

15 Zur weiteren Aufarbeitung müssen diese Produktströme in ihre Einzelkomponenten getrennt werden. Eine destillative Trennung eines ternären Säure-Wasser Gemisches aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in seine Reinkomponenten bereitet
20 beispielsweise erhebliche Probleme, da das System neben dem binären Wasser-Ameisensäure-Maximumazeotrop zusätzlich ein ternäres Wasser-Ameisensäure-Essigsäure-Sattelazeotrop enthält.

Enthält ein derartiges Gemisch eine hohe Wasserkonzentration,
25 so ergibt sich bei der destillativen Trennung ein enormer zusätzlicher Energiebedarf, da das gesamte Wasser als niedrigst siedende Komponente über den Kopf einer Kolonne destilliert werden muß.

30 Hunsmann und Simmrock (Chemie-Ing.-Tech., 38, 1966) empfehlen zur Trennung von wäßrigen Gemischen mit einem Essigsäuregehalt von größer 60 Gew.-% und einem Ameisensäuregehalt von 5 Gew.-% die Anwendung der Azeotropdestillation zur Erleichterung der Trennung und zur Reduzierung der dabei benötigten Energie. Als
35 Azeotropschleppmittel für die Entwässerung wird Ethyl-n-Butylether vorgeschlagen. Das Azeotrop aus Wasser und Schleppmittel siedet bei ca. 91°C und enthält etwa 10 Gew.-%

Wasser. Das Schleppmittel Ethyl-n-Butylether bildet dabei kein Azeotrop mit Ameisensäure und Essigsäure.

5 In DE-A 1204214 wird zur Abtrennung von Ameisensäure die Azeotroprektifikation mit n-Butylchlorid als Schleppmittel empfohlen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Schleppmittel.

10 Aus US-A 5633402 ist ein Verfahren zur Trennung von binären Gemischen aus Ameisensäure und Essigsäure mittels Azeotropdestillation bekannt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird dabei Methylformat verwendet. Eine Abtrennung von Wasser wird in diesem Verfahren nicht beschrieben.

15 Aus DE-A 4426132, EP-A 0635474, DE-A 19610356 (US-A 5662780), sind verschiedene Verfahren zur Reinigung und zur Entwässerung von Essigsäure mittels Azeotropen mit unterschiedlichen Schleppmitteln bekannt. Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und
20 Ameisensäure.

Aus US-A 5173156, US-A 5006205, US-A 4877490 und US-A 4935100 sind Verfahren zur Entwässerung von Ameisensäure mittels Extraktivrektifikation bekannt. Dabei werden als Schleppmittel
25 beispielsweise Cyclohexanon, Oxalsäure, Decansäure und Methylsalicylat genannt.

EP-A 156309 (CA-A 1238919) und EP-A 12321 (US-A 4262140) beschreiben die Entwässerung von Ameisensäure über
30 Extraktivrektifikation mit Carboxamiden als Hilfsstoffe. Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und Ameisensäure.

Aus dem "Process Economics Program" Report No. 37A (1973) des
35 Stanford Research Institute ist ein Verfahren zur Trennung eines wäßrigen Gemisches aus etwa 42 Gew.-% Essigsäure und 2 Gew.-% Ameisensäure bekannt. Das wäßrige Gemisch wird dabei durch Gegenstromextraktion mit Diisopropylether

aufkonzentriert. In der Entwässerungs- und Lösungsmittelrückgewinnungskolonne wird das Wasser als Azeotrop aus Wasser und Diisopropylether über Kopf abdestilliert. Das Sumpfprodukt, ein Gemisch aus Essigsäure und Ameisensäure mit
5 ca. 0,12 Gew.-% Wasser wird durch Azeotroprektifikation weiter aufgetrennt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird Benzol verwendet. Von großem Nachteil an diesem Verfahren ist die geringe Qualität der abgetrennten Ameisensäure, die noch ca. 1 Gew.-% Essigsäure, ca. 2 Gew.-% Wasser und ca. 7 Gew.-% Benzol
10 enthält. Die Verwendung von Benzol in diesem Verfahren und der Restgehalt an Benzol in der Ameisensäure machen dieses Verfahren jedoch unattraktiv.

Alle im Stand der Technik bekannten Verfahren sind entweder nur
15 dazu geeignet binäre Mischungen wie Essigsäure/Wasser, Ameisensäure/Wasser, und Essigsäure/Ameisensäure zufriedenstellend zu trennen, oder nur für wäßrige Säuregemische wirtschaftlich anwendbar, in denen eine hohe Konzentration an Säure (> 60 Gew.-%) vorliegt. Weiterhin sind
20 einige der bekannten Verfahren durch Ihren Einsatz von Benzol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen nach heutigen Sicherheits- und Umweltgesichtspunkten nicht mehr akzeptabel.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Trennung eines
25 ternären, wäßrigen Gemisches aus Säuren in seine Reinkomponenten bereitzustellen, daß die im Stand der Technik genannten Nachteile nicht besitzt.

Es wurde nun gefunden, daß die Trennung und Reinigung eines
30 Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Hochsiedern (im weiteren Rohsäure genannt) besonders gut durchführbar ist, wenn in einem ersten Schritt mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren extrahiert wird und anschließend der Extraktstrom, überwiegend bestehend aus
35 Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure, Hochsiedern und Wasser, in einer Folge von Destillationsschritten in die Bestandteile Lösungsmittel, das zur Extraktion zurückgeführt wird, Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Hochsieder

aufgetrennt wird, und der Raffinatstrom in einem weiteren Destillationsschritt mittels einer Lösungsmittelstripperkolonne vom Lösungsmittel befreit wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des
- 10 Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B)
- 15 bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem
- 20 Phasentrenner (25) zugeführt wird, wobei die entstehende wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel der Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase dem Extraktor (7) zurückgeführt wird.
- 25 In der ersten Stufe (Extraktion) des erfindungsgemäßen Verfahrens (Fig. 1) wird die eingesetzte Rohsäure, bestehend aus wechselnden Anteilen von Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Schwersiedern einem Extraktor (7) über eine Leitung (6) zugeführt und mit einem Lösungsmittel kontaktiert. Der
- 30 Extraktor (7) kann dabei einstufig oder bevorzugt mehrstufig aufgebaut sein. Der Lösungsmittelstrom kann in diesem Verfahren in Richtung des Stroms der Rohsäure gerichtet sein oder bevorzugt im Gegenstrom zur Rohsäure ausgelegt sein. Als Lösungsmittel können dabei Ether, Ester, Ketone, Alkohole,
- 35 gesättigte, ungesättigte und cyclische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und deren Mischungen, bevorzugt Ether und Ester mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Di-n-propylether,

Ethylbutylether, Ethylacetat und Isopropylacetat, in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 bis 20-fachen, bevorzugt 1 bis 5-fachen, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,5-fachen (Verhältnis
5 Volumen/Volumen) verwendet werden. Die Extraktion kann in einem Temperatur- und Druckbereich stattfinden, in dem das Extraktionslösungsmittel und die Rohsäure in flüssiger Form und als getrennte Phasen, d.h. mit einer Mischungslücke, vorliegen. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 0°C bis 60°C und ein
10 Druckbereich von $1 \cdot 10^5$ bis $20 \cdot 10^5$ Pa.

Das aus dem Extraktor (7) erhaltene Raffinat wird über Leitung (15) der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt, wo über den Sumpf reines Wasser entnommen wird (Leitung (13)). Das
15 Kopfprodukt der Lösungsmittelstripperkolonne wird einem Phasentrenner (9) zugeführt. Die dort anfallende wäßrige Phase geht über Leitung (10) in den Kopf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zurück, die anfallende organische Phase wird über Leitung (14) dem Extraktor (7)
20 zurückgeführt.

Das aus dem Extraktor (7) abgezogene Extrakt, enthaltend wechselnde Anteile an Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Schwersieder wird vom Extraktor in eine
25 Lösungsmitteldestillationskolonne (8) eingeleitet.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) kann unter Normaldruck, bevorzugt unter erhöhtem Druck betrieben werden.

30 Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) wird dabei vorzugsweise unter einem Druck von $1 \cdot 10^5$ bis $50 \cdot 10^5$ Pa, bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$, besonders bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

In dieser Kolonne wird das Extrakt durch Destillation in zwei
35 Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom (Mischung (A)), bestehend aus einem Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser wird dabei über Kopf der Kolonne entnommen und einem Phasentrenner (25) zugeführt (Leitung (24)). Die wäßrige Phase mit Restanteilen an

Lösungsmittel wird über Leitung (26) abgetrennt, und der Lösungsmittelstripperkolonne (11), bevorzugt an der Einspeisestelle des Raffinats, zugeführt. Die organische Phase wird über Leitung (27) entnommen und dem Extraktor (7) zurückgeführt.

Der zweite aus Kolonne (8) erhaltene Teilstrom (Mischung (B)), bestehend aus den Komponenten Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern, wird aus der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) über den Sumpf abgezogen und einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) eingeleitet (Leitung (28)). Die Kolonne (29) wird ebenfalls unter normalem Druck, vorzugsweise unter erhöhtem Druck bei $1 \cdot 10^5$ bis $50 \cdot 10^5$ Pa, bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$ Pa, besonders bevorzugt $1 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Aus dieser Kolonne (29) wird über Kopf die reine Ameisensäure über Leitung (19) entnommen. Über den Sumpf wird ein ameisensäurefreies Gemisch aus Essigsäure und Hochsiedern entnommen und über Leitung (31) einer Essigsäuredestillationskolonne (5) zugeführt, in der die Auftrennung des Reststroms in reine Essigsäure und Schwersiedern erfolgt. Die Essigsäure wird am Kopf über Leitung (17) abgezogen und die Schwersieder werden am Kolonnensumpf über Leitung (18) abgetrennt.

In einer besonderen Ausführungsform (Fig. 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben, daß aus dem Sumpf über Leitung (28) ein Teil des Wassers mitgeschleppt wird und zusammen mit der Essigsäure, der Ameisensäure und den Schwersiedern in die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) überführt wird. In diesem Fall wird aus der Destillationskolonne (29) über einen zusätzlichen Seitenabzug das Wasser mit geringen Anteilen an Essigsäure und Ameisensäure über Leitung (35) abgezogen und verworfen oder über Leitung (35) zum Rohsäureeingang (6) oder eine andere Stelle des Extraktors (7) zurückgeführt.

Bei dieser Ausführungsform wird die Trennaufgabe in der Lösungsmittelkolonne (8) gegenüber dem in Fig.1 aufgezeigten Verfahren durch das Mitschleppen von Wasser wesentlich vereinfacht. Weiterhin wird durch den zusätzlichen Seitenabzug an der Ameisensäuredestillationskolonne (29) auch die Trennung in reine Ameisensäure und das Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder, vereinfacht.

In einer weiteren Ausführungsform (Fig.3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zur Erleichterung der Trennung ebenfalls so betrieben, daß der am Sumpf über Leitung (28) abgetrennte Teilstrom (Mischung (B)) noch geringe Mengen an Wasser enthält.

Dieses Sumpfprodukt, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasserresten wird in einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) in ein ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure aufgetrennt.

Das Kopfprodukt der Destillationskolonne (29), enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen an Essigsäure, wird anschließend über Leitung (19) der Ameisensäure-reindestillationskolonne (33) zugeführt. Diese Kolonne (33) wird dabei mit einem niedrigerem Druck betrieben als die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29). Die Druckdifferenz zwischen Kolonne (33) und Kolonne (29) beträgt dabei $0,1 \cdot 10^5$ Pa bis $25 \cdot 10^5$ Pa, bevorzugt $0,5 \cdot 10^5$ Pa bis $5 \cdot 10^5$ Pa. In der Ameisensäurereindestillationskolonne (33) wird der Produktstrom in reine Ameisensäure über Leitung (34) als Kopfprodukt und ein gemischtes Sumpfprodukt enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser aufgetrennt. Dieses Sumpfprodukt wird über Leitung (32) zum Extraktstrom oder eine andere Einspeisestelle der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Raffinatstrom (15) aus dem Extraktor (7) und die wäßrige Phase (26) aus dem Phasentrenngefäß (25) werden der

Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt. Am Sumpf dieser Kolonne wird über Leitung (13) reines Wasser abgezogen. Das Kopfprodukt dieser Kolonne wird dem Phasentrenner (9) zugeführt. Die dort anfallende organische Phase wird dem Extraktors (7) zurückgeführt, die wäßrige Phase wird über Leitung (10) in den Kopf der Stripperkolonne (11) eingespeist.

Von großem Vorteil bei dieser Verfahrensausführung ist es, daß durch die zusätzliche Ameisensäurereindestillation (33) unter geringerem Druck als in der Trennkolonne (29) die Anforderungen an die Trennschärfe der Trennkolonne (29) deutlich geringer sind. Es ergibt sich dadurch eine deutliche Energieeinsparung bei stark verbesserter Ameisensäurereinheit gegenüber vergleichbaren Verfahren.

Weiterhin kann die Kondensationwärme der Destillationskolonne (29) im Sinne eines Wärmeverbunds zur Beheizung der Ameisendestillationskolonne (33) und der Lösungsmittelkolonne (11) verwendet werden. Die Reaktionswärme der diesen Trennverfahren vorgeschalteten Reaktionen, beispielsweise einer katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, kann ebenfalls zur Beheizung der Lösungsmitteldestillationskolonne (8), der Destillationskolonne (29), der Ameisendestillationskolonne (33) und der Essigsäuredestillationskolonne (5) verwendet werden.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Bezug auf die Abbildungen näher erläutert:

Beispiel 1:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom bestehend aus 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) in stationären Zustand ein Lösungsmittelrückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure

zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder zusammen. Der den Extraktor (7) über Leitung (15) verlassende

5 Raffinatstrom setzte sich aus 44,7 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die

10 Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $2,75 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Ameisensäurereinkolonne (33) und Essigsäurereinkolonne (5) wurden bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

15 Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28) bei einer Temperatur von 147°C ein Strom, bestehend aus 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h Hochsieder abgeführt. Aus dem Phasentrenner (25), der über Leitung (24) mit Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde eine

20 organische Phase über Leitung (27), enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,1 kg/h Wasser zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom der wäßriger Phase über Leitung (26) setzte sich aus

25 und 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,1 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von $154,1^\circ\text{C}$ ein Strom enthaltend 12,6 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder über Leitung (31) entnommen.

30 Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde bei einer Temperatur von $143,6^\circ\text{C}$ über Leitung (18) ein Strom enthaltend 0,06 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen.

Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurereinkolonne (33) über

35 Leitung (34) betrug 2,4 kg/h Ameisensäure. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurereinkolonne (33) bei einer Temperatur von $106,2^\circ\text{C}$ ein Strom bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum

Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6 kg/h an 97,5 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfeheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 20,5 kW
Sumpfeheizung Trennkolonne (29): 10 kW
Sumpfeheizung Ameisensäurereinkolonne (33): 5 kW
Sumpfeheizung Essigsäurereinkolonne (5): 3,4 kW
Sumpfeheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4 kW
Die Summe von 43 kW entspricht 2,87 kW pro kg Säure

25 Beispiel 2:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom enthaltend 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) ein Lösungsmittelrückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsiedern zusammen. Der den Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15)

setzte sich aus 44,6 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsiedern zusammen.

5 Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $1,0 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Ameisensäurereinkolonne (33) wurde bei einem Druck von $0,25 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonne (5) wurden bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

10 Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde bei einer Temperatur von 110°C , über Leitung (28) ein Strom, enthaltend 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h Hochsieder abgeführt. Aus dem Phasentrenner (25),
15 der über Leitung (24) mit dem Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde über Leitung (27) eine organische Phase, enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,0 kg/h Wasser zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom wäßriger Phase über Leitung (26)
20 setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,0 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von $117,8^\circ\text{C}$ über Leitung (31) ein Strom, bestehend
25 aus 12,6 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von $143,6^\circ\text{C}$ ein Strom, bestehend aus 0,1 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen.

30 Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurereinkolonne (33) über Leitung (34) betrug 2,4 kg/h Ameisensäure. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurereinkolonne (33) bei einer Temperatur von $68,6^\circ\text{C}$ ein Strom, bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum
35 Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

- Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) zum Lösungsmittleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,01 kg/h Wasser zusammen.
- Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6 kg/h an 97,5 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:
- Sumpfhheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 30 kW
Sumpfhheizung Trennkolonne (29): 18 kW
Sumpfhheizung Ameisensäurereinkolonne (33): 3 kW
Sumpfhheizung Essigsäurereinkolonne (5): 5 kW
Sumpfhheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4,5 kW
- Die Summe von 60,5 kW entspricht 4,05 kW pro kg Säure

Beispiel 3:

- In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 2 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom, bestehend aus 12,8 kg/h Essigsäure, 2,5 kg/h Ameisensäure, 48,6 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) ein Lösungsmittelrückstrom, bestehend aus 179,7 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 1,9 kg/h Wasser, 0,4 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 178,3 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 9,8 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Hochsieder zusammen. Der den Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15) setzte sich aus 40,7 kg/h Wasser, 1,3 kg/h MTBE, 0,2 kg/h Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von $2,75 \cdot 10^5$ Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonne (5) wurde bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28) bei einer Temperatur von $148,7^\circ\text{C}$ ein Strom, enthaltend 12,6 kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure, 0,1 kg/h Wasser und 0,2 kg/h Hochsieder abgeführt. Der über Kopf durch Leitung (24) abgetrennte Teilstrom wurde dem Phasentrenner (25) zugeführt und dort aufgetrennt. Die erhaltene organische Phase, bestehend aus 177,9 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 1,8 kg/h Wasser wurde über Leitung (27) in den Extraktor (7) zurückgeführt. Der Abstrom an wässriger Phase über Leitung (26) setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,02 kg/h Ameisensäure, 7,8 kg/h Wasser und 0,4 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde über Leitung (31) bei einer Temperatur von $154,2^\circ\text{C}$ ein Strom, bestehend aus 12,5 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von 150°C ein Strom aus 0,04 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsiedern entnommen.

Der Abstrom aus dem Kopf der Destillationskolonne (29) über Leitung (19) enthielt 0,01 kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure und 0,01 kg/h Wasser. Über Leitung (35) wurden aus der Kolonne (29) ein Seitenabzugsstrom, enthaltend 0,05 kg/h Essigsäure, 0,8 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Wasser entnommen.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,5 kg/h Wasser, 0,3 kg/h Essigsäure, 0,08 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase zum Extraktor über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) setzte sich aus 1,7 kg/h MTBE, 0,01

kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

Um die Rohsäuremischung in 1,6 kg/h an 98,6 Gew.-%iger

- 5 Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,99 Gew.-%iger Essigsäure und 49,4 kg/h an 98,1 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 22,5 kW

- 10 Sumpfheizung Trennkolonne (29): 10 kW

Sumpfheizung Essigsäurereinkolonne (5): 4 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4,5 kW

Die Summe von 41 kW entspricht 2,9 kW pro kg Säure

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches
5 aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und
Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels
in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der
Raffinatstrom mit einem Großteil des Wassers einer
Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers
10 zugeführt wird und der Extraktstrom in eine
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der
in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A),
bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine
Mischung (B) bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und
15 Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung
der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer
Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und
Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem
Phasentrenner zugeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit
20 Restanteilen an Lösungsmittel zur
Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase
zum Extraktor (7) zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
25 Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter Normaldruck
betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter erhöhtem Druck
30 zwischen $1 \cdot 10^5$ und $50 \cdot 10^5$ Pa betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
der Extraktor ein- oder mehrstufig betrieben wird.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
der Lösungsmittelkreislauf im Extraktor im Gegenstrom zur
Rohsäure verläuft.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel gesättigte, ungesättigte und/oder cyclische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Ether, Ester, Ketone, Kohlenwasserstoffe und Alkohole eingesetzt werden.
- 10
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Di-n-propylether, Ethylbutylether, Ethylacetat und
- 15 Isopropylacetat verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion bei Temperaturen von 0 bis 60°C und Drücken von $1 \cdot 10^5$ bis $20 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt wird.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 und 20-fachen liegt.
- 25
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) bei einem Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $50 \cdot 10^5$ Pa betrieben wird.
- 30
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben wird, daß noch geringe Mengen an Wasser im Produktstrom verbleiben.
- 35
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) mit einem Seitenabzug ausgerüstet ist, aus dem ein Teilstrom wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischung (B), bestehend aus den Komponenten
Essigsäure, Ameisensäure, Schwersiedern und Wasserresten in
einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) in ein
5 ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und
Schwersieder und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend
Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure
aufgetrennt wird, wobei das Sumpfprodukt aus Kolonne (29) in
einer nachgeschalteten Essigsäuredestillationskolonne (5) in
10 reine Essigsäure und Schwersieder aufgetrennt wird und das
Kopfprodukt aus Kolonne (29) einer
Ameisensäurereindestillationskolonne (33) zugeführt wird, wo
es in reine Ameisensäure als Kopfprodukt und ein gemischtes
Sumpfprodukt enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser
15 aufgetrennt wird welches dem Extraktstrom zur
Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt wird.

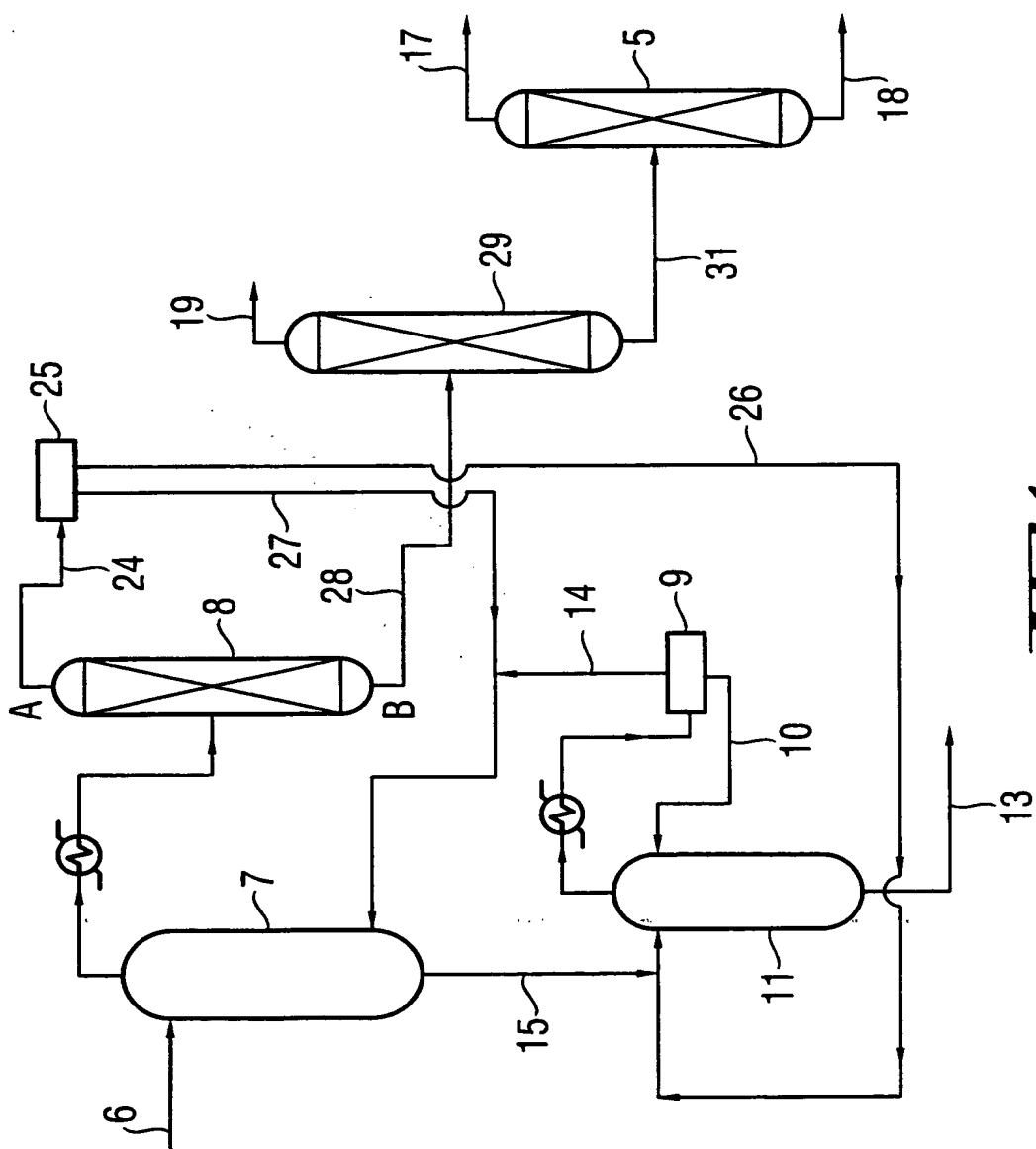
15. Verfahren nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, daß die
Ameisensäurereindestillationskolonne (33) bei einem um
20 $0,1 \cdot 10^5$ bis $25 \cdot 10^5$ Pa niedrigeren Druck als die
zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) betrieben
wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Kondensationswärme der Destillationskolonne (29) zur
Beheizung der Ameisensäuredestillationskolonne (33) und/oder
der Lösungsmitteldestillationskolonne (11) verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Reaktionswärme der vorgeschalteten Reaktion zur
Beheizung einer oder mehrerer der Kolonnen umfassend, die
Lösungsmitteldestillationskolonne (8), die
Destillationskolonne (29), die Essigsäuredestillations-
kolonne (5) und die Ameisensäuredestillationskolonne (33),
35 verwendet wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 3

**Fig. 1**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

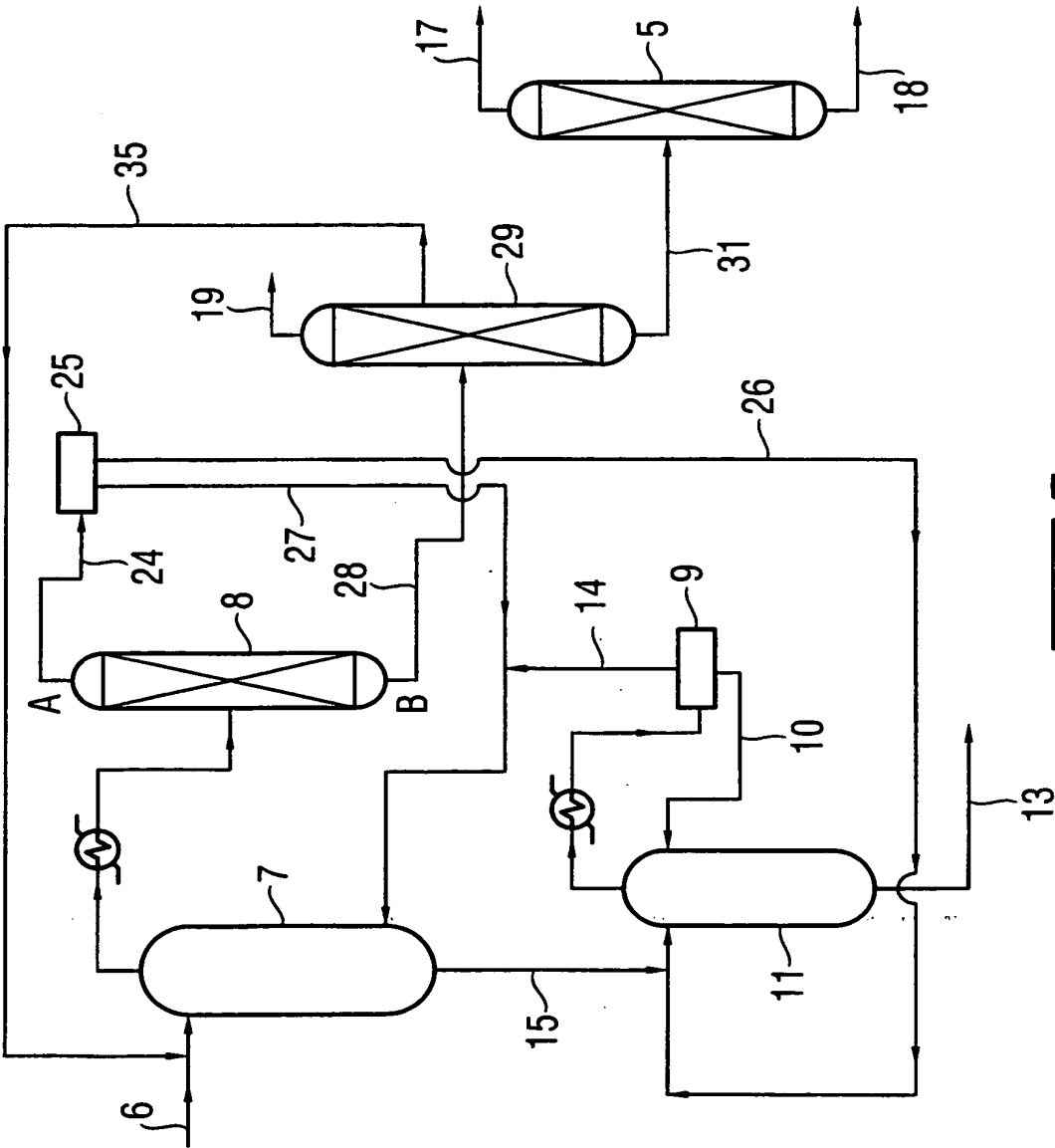
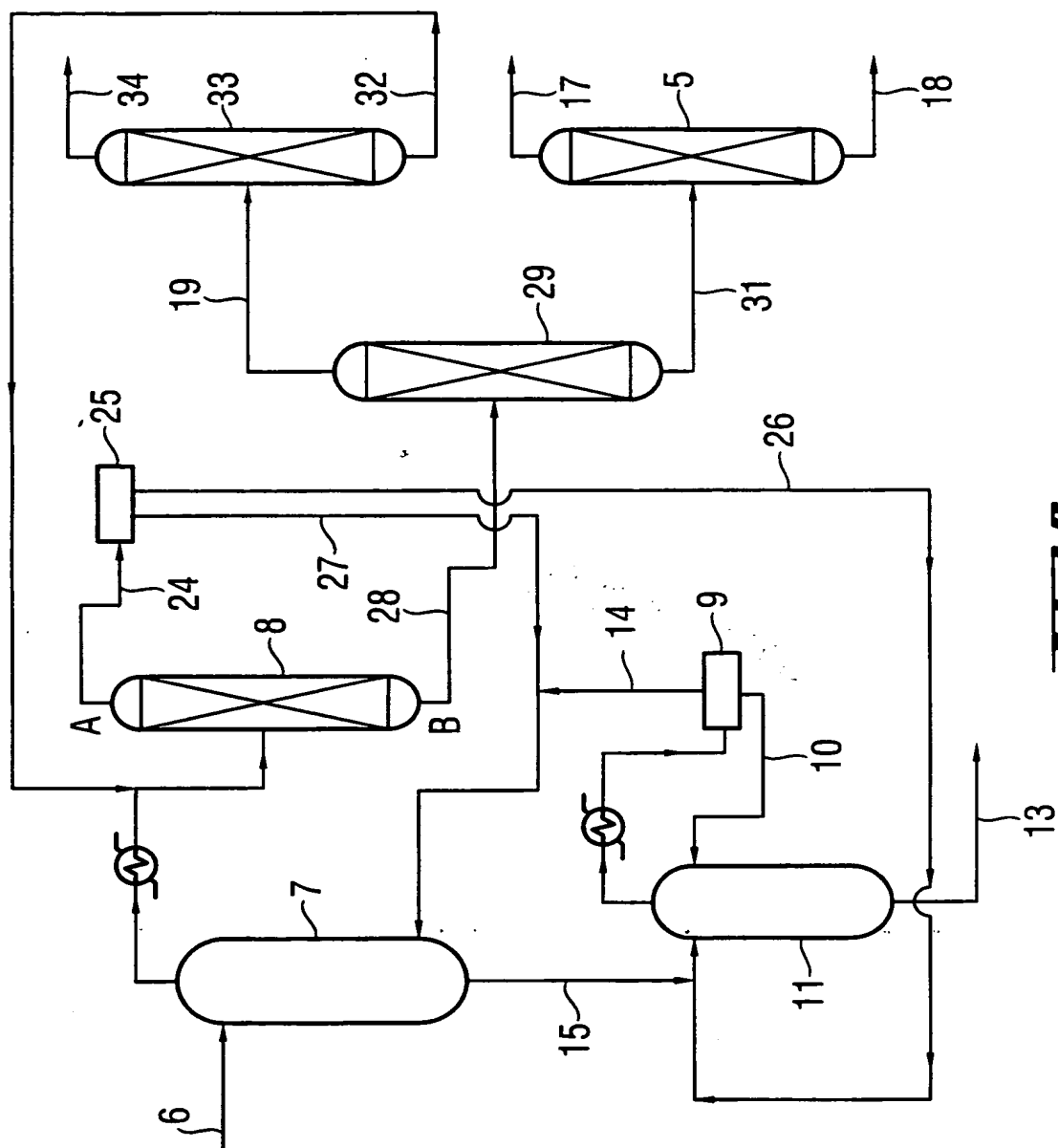


Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Fig. 3**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/06092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/46 C07C51/44 C07C51/48 C07C53/02 C07C53/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 788 931 A (RHONE-POULENC) 8 January 1958 (1958-01-08) page 1, line 49-77 examples 1,2	1
A	EP 0 732 320 A (GLITSCH) 18 September 1996 (1996-09-18) page 3, line 3-46 page 4, column 47-52 figure 1	1
A	GB 735 867 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 31 August 1955 (1955-08-31) page 1, line 20-35,59-84 example 1	1
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 00/06092

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 771 992 A (THE DISTILLERS COMPANY) 10 April 1957 (1957-04-10) page 1, line 58-81 examples 2,3 figure 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. Application No

PCT/EP 00/06092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 788931	A	NONE	
EP 0732320	A	18-09-1996	NONE
GB 735867	A	NONE	
GB 771992	A	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/06092

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C51/46 C07C51/44 C07C51/48 C07C53/02 C07C53/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 788 931 A (RHONE-POULENC) 8. Januar 1958 (1958-01-08) Seite 1, Zeile 49-77 Beispiele 1,2	1
A	EP 0 732 320 A (GLITSCH) 18. September 1996 (1996-09-18) Seite 3, Zeile 3-46 Seite 4, Spalte 47-52 Abbildung 1	1
A	GB 735 867 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 31. August 1955 (1955-08-31) Seite 1, Zeile 20-35, 59-84 Beispiel 1	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. November 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/11/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern .ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06092

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 771 992 A (THE DISTILLERS COMPANY) 10. April 1957 (1957-04-10) Seite 1, Zeile 58-81 Beispiele 2,3 Abbildung 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06092

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 788931	A		KEINE	
EP 0732320	A	18-09-1996	KEINE	
GB 735867	A		KEINE	
GB 771992	A		KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)